

ВОЗМОЖНОСТИ ТЕРМОДИНАМИЧЕСКОГО МОДЕЛИРОВАНИЯ ТЕРМОХИМИЧЕСКИХ ПРОЦЕССОВ В ПЛАЗМЕ ИНДУКТИВНО СВЯЗАННОГО РАЗРЯДА

А.А.Пупышев, А.К.Луцак

Уральский государственный технический университет

620002, Екатеринбург, Мира, 19

e-mail: pupyshev@dpt.ustu.ru

ОАО «Екатеринбургский завод по обработке цветных металлов»

620014, Екатеринбург, Ленина, 8

Поступила в редакцию 2 октября 2000 г.

В широком диапазоне температур выполнены расчеты сумм по состояниям и приведенной энергии Гиббса для атомов и однократно заряженных атомных ионов группы элементов. Полученные данные расширяют возможности проведения термодинамического моделирования высокотемпературных термохимических процессов. С использованием квазиравновесной модели термохимических процессов в плазме индуктивно связанного разряда рассчитана в диапазоне температур 4000-10000 К с шагом 500 К эффективность образования одно- и двукратно заряженных ионов 84 элементов. Результаты расчетов могут быть использованы для повышения точности полуколичественного анализа в методе масс-спектрометрии с индуктивно связанной плазмой.

Пупышев Александр Алексеевич – доктор химических наук, профессор кафедры «Физико-химические методы анализа» Уральского государственного технического университета.

Область научных интересов: методы атомной спектрометрии, исследование термохимических процессов в спектральных источниках, элементный и структурный анализ.

Автор более 200 печатных работ.

Луцак Анна Константиновна – инженер лаборатории спектрального анализа ОАО «ЕзОЦМ».

Область научных интересов: исследование термохимических процессов в спектральных источниках, масс-спектрометрические методы определения примесей в благородных металлах.

Автор 14 опубликованных работ.

Введение

Метод равновесного термодинамического моделирования позволяет, учитывая большинство потенциально возможных в равновесии индивидуальных веществ (конденсированных и газообразных: атомов, молекул, радикалов, атомных и молекулярных ионов), найти путем максимизации энтропии или минимизации энергии Гиббса термодинамической системы ее полный химический состав при заданных термодинамических параметрах (например, давлении и температуре). Применение термодинамического моделирования оказалось весьма продуктивным в приложении к изучению и прогнозированию термо-

химических процессов в различных спектральных источниках атомизации и возбуждения спектров [1, 2]: разнообразные химические плазмы, открытые и полужакрытые электротермические атомизаторы, дуговой разряд с поступлением вещества пробы из тела электрода, высокочастотный факельный разряд. Успешность применения метода к задачам атомного спектрального анализа обусловлена, в частности, тем обстоятельством, что, зачастую, в моделируемых системах можно перейти от полного расчетного химического состава систем к аналитическому абсорбционному или эмиссионному сигналу (атомному, ионному или молекулярному).

В работах [3-6] была развита квазиравновесная модель термохимических процессов в индуктивно связанной плазме (ICP), позволяющая рассчитывать полный химический состав плазмы, попадающей в интерфейс масс-спектрометра с ICP. Модель учитывает самый различный исходный качественный и количественный состав термодинамических систем, реализуемых в ICP (любые типы и расходы рабочего газа, растворителя, матрицы, аналитов и сопутствующих элементов). Правильность разработанной модели подтверждена сопоставлением расчетных и экспериментальных данных по концентрации электронов, влиянию матричных элементов с различными потенциалами ионизации, пределам обнаружения элементов в аргонной и гелиевой [7] плазме.

Использование модельных представлений в методе масс-спектрометрии с индуктивно связанной плазмой (ICP-MS) позволяет: определять степень ионизации элементов при любом составе плазмы; объяснять и прогнозировать матричные ионизационные влияния; оценивать чувствительность измерений различных элементов; изучать и прогнозировать влияние температуры разряда и соотношения растворитель/аргон на аналитический сигнал ионов элементов; подбирать элементы для внутреннего стандарта; оценивать возможность применения для аналитических определений отрицательных ионов; устанавливать эффективность образования дважды заряженных ионов; повышать точность полуквантитативных масс-спектрометрических определений и др. [3-8].

Таким образом, показана перспективность применения термодинамического моделирования и в применении к методу масс-спектрометрии с индуктивно связанной плазмой. Однако используемые для термодинамического моделирования банки данных пока ограничены по набору учитываемых в расчетах индивидуальных веществ, особенно в отношении атомных ионов. Это не позволяет изучать и прогнозировать термохимические процессы с участием ряда элементов в методе ICP-MS, а также в других методах атомной и молекулярной спектроскопии, для которых уже разработаны эффективные термодинамические модели. Частичному решению этой большой задачи, а также расширению возможностей термодинамического моделирования в применении к методу ICP-MS посвящена данная работа.

Расчет термодинамических характеристик Для термодинамического моделирования

термохимических процессов в спектральных источниках атомизации и возбуждения спектров очень часто используют программный комплекс «АСТРА» [9]. В этом случае для каждого учитываемого в расчетах индивидуального вещества необходимо задать численные коэффициенты φ_i , аппроксимирующие температурную зависимость приведенной энергии Гиббса [9, 10]:

$$\Phi(T) = \varphi_1 + \varphi_2 \ln X + \varphi_3 X^{-2} + \varphi_4 X^{-1} + \varphi_5 X + \varphi_6 X^2 + \varphi_7 X^3, \quad (1)$$

где $X = T/10^4$, T – температура, К. Значения $\Phi(T)$ для газообразных веществ можно найти согласно [11]:

$$\Phi(T) = R [2.5 \ln T + 1.5 \ln m_M - 3.66487 + \ln Z_M(T)], \quad (2)$$

где R – универсальная газовая постоянная; m_M – молекулярная масса индивидуального вещества, $Z_M(T)$ – температурная зависимость суммы по состояниям (partition function) рассматриваемой частицы M (атом, атомный ион).

Недостающие температурные зависимости $Z_M(T)$ ряда атомных частиц нам удалось найти в литературе и проверить эти данные на надежность. Однако в некоторых случаях функции $Z_M(T)$ нам обнаружить не удалось. Поэтому для расширения банка термодинамических данных индивидуальных веществ были рассчитаны недостающие температурные зависимости сумм по состояниям $Z_M(T)$ для ряда необходимых атомов M^0 и однократно заряженных атомных ионов M^+ элементов. Расчет проведен в интервале температур 2400-12000 К с шагом 200 К по общей формуле [12]:

$$Z_M(T) = \sum g_i \exp(-E_i / kT), \quad (3)$$

где: g_i – статистический вес i -го энергетического уровня; $g_i = 2j_i + 1$; E_i и j_i – энергия и квантовое число уровня; k – постоянная Больцмана. Наборы значений E_i и j_i заимствованы из базы данных атомных спектров NIST (National Institute of Standards and Technology, USA) [13], имеющейся в INTERNET (http://physics.nist.gov/cgi-bin/AtData/main_asd/) Суммирование осуществляли по всем известным энергетическим уровням.

Полученные значения $Z_M(T)$ были аппроксимированы с помощью метода наименьших квадратов полиномами пятой степени:

$$Z_M(T) = a + bX + cX^2 + dX^3 + eX^4 + fX^5, \quad (4)$$

где $X = T/10^4$. Для повышения точности аппроксимация функций $Z_M(T)$ проведена для двух температурных интервалов: 2400-7000 К и 7000-12000 К. Погрешность аппроксимации во всех случаях составляет менее 0.02 %. Коэффициенты аппроксимирующих полиномов приведены в табл. 1.

Таблица 1

Аппроксимирующие коэффициенты функций $Z_M(T)$ для некоторых атомов M^0 и их однократно заряженных ионов M^+ .

Состояние элемента	Температурный диапазон, К	a	b	c	d	e	f
F^0	2400 - 7000	4.678	7.201	- 21.286	35.106	- 30.383	10.754
	7000 - 12000	5.311	1.836	- 2.655	2.172	- 0.95	0.174
F^+	2400 - 7000	6.491	13.754	- 40.6	66.043	- 55.472	19.137
	7000 - 12000	7.846	2.943	- 4.836	5.162	- 2.556	0.488
Cl^0	2400 - 7000	3.849	10.207	- 27.942	43.935	- 36.827	12.743
	7000 - 12000	4.584	4	- 6.483	6.204	- 3.302	0.762
Cl^+	2400 - 7000	4.975	20.419	- 61.229	107.344	- 95.441	34.036
	7000 - 12000	7.061	2.711	0.109	- 0.416	0.075	0.013
Br^0	2400 - 7000	3.848	2.103	- 10.768	23.71	- 19.205	5.703
	7000 - 12000	4.88	- 5.057	9.291	- 4.598	0.879	- 0.013
Br^+	2400 - 7000	4.527	3.247	8.633	- 21.565	22.106	- 8.743
	7000 - 12000	4.336	5.542	- 1.561	- 0.026	0.142	- 0.024
S^0	2400 - 7000	6.344	13.763	- 42.29	81.6	- 78.115	29.403
	7000 - 12000	7.776	0.979	4.275	- 4.118	1.072	0.176
S^+	2400 - 7000	3.848	2.103	- 10.768	23.71	- 19.205	5.703
	7000 - 12000	4.88	- 5.057	9.291	- 4.598	0.879	- 0.013
P^0	2400 - 7000	3.904	2.04	- 14.904	44.612	- 46.374	17.394
	7000 - 12000	5.496	- 10.13	23.625	- 18.234	6.109	- 0.439
P^+	2400 - 7000	4.559	23.304	- 69.816	127.005	- 117.731	43.555
P^+	7000 - 12000	6.591	4.663	- 0.905	- 0.723	0.538	- 0.093

Используя рассчитанные нами функциональные зависимости $Z_M(T)$, а также подобные зависимости, приведенные в работах [14, 15] мы определили, согласно уравнению (2), значения $\Phi(T)$ для большой группы атомов и ионов в диапазоне 2400-12000 К с шагом 200-250 К. Затем с помощью метода наименьших квадратов аппроксимировали функциональную зависимость $\Phi(T)$ и определили коэффициенты $\varphi_1, \varphi_5, \varphi_6, \varphi_7$ уравнения (1) (коэффициенты φ_2, φ_3 и φ_4 приняты равными нулю). Погрешность аппроксимации во всех случаях составляет менее 0.02 %. Полученные данные представ-

лены в табл.2. Здесь же приведены необходимые для расчетов значения температурного диапазона аппроксимации (T_{min} и T_{max} - минимальная и максимальная температура расчетного диапазона и величины $DH = \Delta H_{298}^0 - [H_{298}^0 - H_0^0]$ [16], где: ΔH_{298}^0 - стандартная энтальпия образования вещества из элементов; $[H_{298}^0 - H_0^0]$ - приращение энтальпии от 0 до 298,15 К. Эти комплекты термодинамических свойств можно использовать в последующих расчетах методом термодинамического моделирования.

Таблица 2

Комплекты термодинамических свойств атомов и ионов

Индивидуальное вещество	T_{min} , К	T_{max} , К	Коэффициенты, кал/(моль·К)							DH, кал/моль	$Z_M(T)$
			φ_1	φ_2	φ_3	φ_4	φ_5	φ_6	φ_7		
Ag^+	1500	7000	37,797	0	0	0	43,099	- 56,957	31,038	242808	[15]
	5000	12000	42,588	0	0	0	17,168	- 10,123	2,885	242808	[14]
Au^+	1500	7000	39,776	0	0	0	41,457	- 53,554	31,263	300945	[15]
	5000	9000	44,571	0	0	0	14,248	- 2,615	0,111	300945	[14]
Bi^+	1500	7000	39,906	0	0	0	41,774	- 54,040	30,909	217937	[15]
Br^0	2400	5000	37,213	0	0	0	42,438	- 59,650	37,425	25254,1	*
	5000	12000	41,360	0	0	0	17,676	- 9,082	2,202	25254,1	*

окончание табл. 2

Индивидуальное вещество	$T_{\min},$ К	$T_{\max},$ К	Коэффициенты, кал/(моль·К)							$DH,$ кал/моль	$Z_m(T)$
			φ_1	φ_2	φ_3	φ_4	φ_5	φ_6	φ_7		
Br ⁺	2400	5000	40,101	0	0	0	44,775	-60,577	36,267	299702	*
	5000	12000	44,188	0	0	0	20,862	-12,582	3,296	299702	*
Cl ⁰	2400	5000	37,603	0	0	0	45,119	-63,831	39,014	27492,9	*
	5000	12000	41,935	0	0	0	19,583	-12,209	3,281	27492,9	*
Cl ⁺	2400	5000	38,260	0	0	0	45,626	-64,604	39,801	329184	*
	5000	12000	42,638	0	0	0	19,656	-11,795	3,094	329184	*
F ⁰	2400	5000	36,058	0	0	0	44,058	-62,106	37,896	17414,5	*
	5000	12000	40,286	0	0	0	19,158	-11,817	3,145	17414,5	*
F ⁺	2400	5000	36,753	0	0	0	44,552	-63,099	38,701	420706	*
	5000	12000	41,091	0	0	0	19,021	-11,576	3,088	420706	*
I ⁺	1500	7000	41,539	0	0	0	42,265	-53,561	29,016	266524	[15]
	5000	12000	45,316	0	0	0	20,463	-12,135	3,173	266524	[14]
Os ⁰	1500	7000	43,518	0	0	0	45,431	-52,006	27,023	187390	[15]
Os ⁺	1500	7000	44,100	0	0	0	42,042	-47,192	30,051	384871	[15]
P ⁰	2400	5000	37,231	0	0	0	41,243	-56,150	35,242	74140,4	*
	5000	12000	40,697	0	0	0	19,762	-10,793	2,738	74140,4	*
P ⁺	2400	5000	37,772	0	0	0	46,038	-64,929	39,939	317460	*
	5000	12000	42,124	0	0	0	20,176	-12,227	3,223	317460	*
Pd ⁺	1500	7000	41,132	0	0	0	44,701	-57,721	31,091	281278	[15]
Pt ⁺	1500	7000	43,025	0	0	0	42,953	-49,807	25,773	341116	[15]
	5000	9000	46,235	0	0	0	24,796	-15,856	4,859	341116	[14]
Re ⁰	1500	7000	43,298	0	0	0	39,994	-49,607	29,852	183919	[15]
Rh ⁰	1500	7000	41,695	0	0	0	51,028	-64,783	34,764	131526	[15]
Rh ⁺	1500	7000	41,618	0	0	0	47,617	-61,885	35,191	305107	[15]
Ru ⁰	1500	7000	42,490	0	0	0	45,402	-45,523	24,553	155500	[15]
Ru ⁺	1500	7000	41,911	0	0	0	48,619	-61,167	33,278	326881	[15]
S ⁰	2400	5000	38,297	0	0	0	44,238	-61,711	37,785	64649,7	*
	5000	12000	42,378	0	0	0	19,951	-12,175	3,261	64649,7	*
S ⁺	2400	5000	37,213	0	0	0	42,438	-59,650	37,425	304027	*
	5000	12000	41,360	0	0	0	17,676	-9,082	2,200	304027	*
Sb ⁺	1500	7000	37,002	0	0	0	54,196	-66,258	33,774	263471	[15]

* данные взяты из табл. 1

Термодинамическое моделирование

Метод ICP-MS обладает возможностью проведения быстрого полуколичественного определения большинства элементов Периодической таблицы с погрешностью 20-30 % [17], используя функцию чувствительности S – (имп/сек)/(моль/л), определяемую при градуировании прибора по ограниченному числу вводимых элементов во всем массовом диапазоне. Наибольшие погрешности определения при полуколичественном анализе наблюдаются для элементов, имеющих высокие первые и низкие вторые потенциалы ионизации атомов элементов. Для повышения точно-

сти полуколичественного анализа программное обеспечение некоторых приборов ICP-MS позволяет задавать известные эффективности ионизации элементов в плазме индуктивно связанного разряда.

С целью обеспечения возможности подобных операций мы выполнили термодинамическое моделирование ионизации 84 элементов, вводимых в виде водного аэрозоля в плазму индуктивно связанного разряда. Расчеты проведены согласно модели, представленной в работах [3-6]: исходный состав расчетной термодинамической системы соответствует обычному составу централь-

ного канала ИСР, включающему в себя несущий газ и аэрозоль анализируемого раствора. Расход аргона, подающего аэрозоль, принят 0.85 л/мин; скорость подачи водного аэрозоля – 1 мл/мин; эффективность распылительной системы – 2%; содержание аналита в растворе 10 мг/л (молярное соотношение $Ag/M = 10^8$). В расчетах учитывались индивидуальные вещества (табл. 3), имеющиеся в базе данных ASTRA.bas программного комплекса АСТРА, одно- и двукратно заряженные ионы, для которых приведенные энергии Гиббса определены в работе [8], а также атомы и ионы, термодинамические функции которых установлены в данной работе (табл. 2).

Таблица 3

Индивидуальные газообразные вещества, учитываемые в расчетах методом термодинамического моделирования

Ag, Ag ⁺ , AgO;
Al, Al ⁺ , Al ₂ , AlO, AlO ⁺ , AlO ₂ , AlO ₂ ⁺ , Al ₂ O, Al ₂ O ₂ , AlH, AlH ₃ , AlOH, HAIO, HAIO ₂ , Al(OH) ₂ , Al(OH) ₃ ;
Ar, Ar ⁺ , Ar ₂ ⁺ ;
As, As ⁺ , As ₂ , As ₃ , As ₄ , AsO, AsO ₂ , As ₄ O ₆ , As ₄ O ₇ , As ₄ O ₈ , As ₄ O ₉ , As ₄ O ₁₀ , AsH, AsH ₃ ;
Au, Au ⁺ ;
B, B ⁺ , B ₂ , BO, BO ⁺ , BO ₂ , BO ₂ ⁺ , B ₂ O, B ₂ O ₂ , B ₂ O ₃ , BH, BH ₂ , BH ₃ , (BH ₃) ₂ , HBO, BOH, HBO ₂ , H ₂ BO, BH ₂ O ₂ , BH ₃ O, BH ₃ O ₂ , H ₃ BO ₃ ;
Ba, Ba ⁺ , Ba ²⁺ , BaO, BaO ⁺ , BaH, BaOH, BaOH ⁺ , Ba(OH) ₂ , Ba ₂ ;
Be, Be ⁺ , Be ²⁺ , BeO, Be ₂ O, (BeO) ₂ , (BeO) ₃ , (BeO) ₄ , (BeO) ₅ , (BeO) ₆ , BeH, BeOH, Be(OH) ₂ , Be ₂ , BeH ₂ ;
Bi, Bi ⁺ , Bi ₂ , Bi ₃ , Bi ₄ , BiO, (Bi ₂ O ₃) ₂ , BiH, BiH ₃ ;
Br, Br ⁺ , Br ₂ , BrO, HBr;
C, C ⁺ , C ₂ , C ₂ ⁺ , C ₂ ⁻ , C ₃ , C ₄ , C ₅ , CO, CO ⁺ , CO ₂ , CO ₂ ⁺ , C ₂ O, CH, CH ⁺ , CH ₂ , CH ₃ , CH ₄ , C ₂ H, C ₂ H ₂ , C ₂ H ₃ , C ₂ H ₄ , C ₂ H ₅ , C ₂ H ₆ , HCO, CO ₂ H, H ₂ CO, H ₂ CO ₂ , CH ₃ O, COH ₃ , C ₃ H;
Ca, Ca ⁺ , Ca ²⁺ , CaO, CaO ⁺ , CaH, Ca ₂ , CaOH, CaOH ⁺ , Ca(OH) ₂ ;
Cd, Cd ⁺ , CdO, CdH, CdOH, Cd(OH) ₂ ;
Ce, Ce ⁺ , Ce ²⁺ , CeO, Ce ₂ ;
Cl, Cl ⁺ , Cl ₂ , ClO, ClO ₂ , Cl ₂ O, HCl, HOCl;
Co, Co ⁺ , CoO, CoH, Co(OH) ₂ ;
Cr, Cr ⁺ , Cr ₂ , CrO, CrO ₂ , CrO ₃ , Cr ₂ O, Cr ₂ O ₂ , Cr ₂ O ₃ , CrO ₃ ⁻ , CrH, CrOH, CrO ₂ H, CrO ₃ H, Cr(OH) ₂ ;
Cs, Cs ⁺ , Cs ₂ , CsO, Cs ₂ O, Cs ₂ O ⁺ , Cs ₂ O ₂ , CsH, CsOH, Cs(OH) ₂ ;
Cu, Cu ⁺ , Cu ²⁺ , Cu ₂ , CuO, CuH, CuOH;

Dy, Dy ⁺ , Dy ²⁺ , DyO;
Er, Er ⁺ , Er ²⁺ , ErO;
Eu, Eu ⁺ , Eu ²⁺ , EuO;
F, F ⁺ , F ₂ , FO, F ₂ O, HF, (HF) ₂ , (HF) ₃ , HOF;
Fe, Fe ⁺ , FeO, FeO ₂ , FeOH, FeO ₂ H, Fe(OH) ₂ ;
Ga, Ga ⁺ , Ga ₂ , GaO, Ga ₂ O, GaH, GaOH;
Gd, Gd ⁺ , Gd ²⁺ , GdO;
Ge, Ge ⁺ , Ge ₂ , GeO, GeO ₂ , GeH ₄ ;
H, H ⁺ , H ₂ , H ₂ ⁺ , H ₃ ⁺ , OH, OH ⁺ , OH ⁻ , HO ₂ , HO ₂ ⁻ , H ₂ O, H ₂ O ₂ , H ₃ O ⁺ ;
He, He ⁺ ;
Hg, Hg ⁺ , Hg ₂ , HgO, HgH;
Hf, Hf ⁺ , HfO, HfO ⁺ , HfO ₂ ;
Ho, Ho ⁺ , Ho ²⁺ , HoO;
I, I ⁺ , I ₂ , IO, HI;
In, In ⁺ , InO, In ₂ O, InH, InOH;
K, K ⁺ , K ₂ , K ₂ ⁺ , KO, K ₂ O, K ₂ O ⁺ , K ₂ O ₂ , KH, KOH, (KOH) ₂ ;
Kr, Kr ⁺ ;
La, La ⁺ , La ²⁺ , LaO, LaO ⁺ , La ₂ O, La ₂ O ₂ , La ₂ ;
Li, Li ⁺ , Li ₂ , Li ₂ ⁺ , Li ₃ , Li ₃ ⁺ , LiO, Li ₂ O, Li ₂ O ⁺ , Li ₂ O ₂ , LiH, LiOH, Li(OH) ₂ ;
Lu, Lu ⁺ , Lu ²⁺ , LuO;
Mg, Mg ⁺ , Mg ²⁺ , Mg ₂ , MgO, MgH, MgOH, Mg(OH) ₂ ;
Mn, Mn ⁺ , MnO, MnO ₂ , MnH, MnOH;
Mo, Mo ⁺ , MoO, MoO ₂ , MoO ₃ , MoO ₃ ⁻ , (MoO ₃) ₂ , MoOH, MoO ₂ H, Mo(OH) ₂ ;
N, N ⁺ , N ₂ , N ₂ ⁺ , N ₃ , NO, NO ⁺ , NO ⁻ , NO ₂ , NO ₂ ⁺ , NO ₂ ⁻ , NO ₃ ⁻ , N ₂ O, N ₂ O ⁺ , N ₂ O ₃ , NH, NH ⁺ , NH ₂ , NH ₃ , NH ₄ ⁺ , N ₂ H ₂ , HN ₃ , HNO, HNO ₂ , HNO ₃ ;
Na, Na ⁺ , Na ₂ , NaO, Na ₂ O, Na ₂ O ⁺ , Na ₂ O ₂ , NaH, NaOH, (NaOH) ₂ ;
Nb, Nb ⁺ , NbO, NbO ₂ ;
Nd, Nd ⁺ , Nd ²⁺ , NdO;
Ne, Ne ⁺ ;
Ni, Ni ⁺ , NiO, NiH, NiOH, Ni(OH) ₂ ;
O, O ⁺ , O ₂ , O ₃ , O ₂ ⁺ , O ₂ ⁻ ;
Os, Os ⁺ , OsO, OsO ₂ , OsO ₃ , OsO ₄ ;
P, P ⁺ , P ₂ , P ₃ , P ₄ , PO, PO ⁺ , PO ₂ , PO ₂ ⁻ , P ₂ O ₃ , P ₂ O ₄ , P ₂ O ₅ , PH, PH ₂ , PH ₂ ⁻ , HPO;
Pb, Pb ⁺ , Pb ²⁺ , Pb ₂ , PbH, PbH ₄ , PbO, (PbO) ₂ , PbO ₃ ;
Pd, Pd ⁺ , Pd ₂ , PdO;

окончание табл.3

Pm, Pm ⁺ , Pm ²⁺ , PmO;
Pr, Pr ⁺ , Pr ²⁺ , PrO;
Pt, Pt ⁺ , PtO;
Pu, Pu ⁺ , PuO, PuO ⁺ , PuO ₂ , PuO ₂ ⁺ , PuO ₂ ²⁺ ;
Rb, Rb ⁺ , Rb ₂ , RbO, Rb ₂ O, Rb ₂ O ₂ , RbH, RbOH, Rb(OH) ₂ ;
Rh, Rh ⁺ , RhO, RhO ₂ ;
Rn, Rn ⁺ ;
Ru, Ru ⁺ , RuO, RuO ₃ , RuO ₄ ;
S, S ⁺ , S ⁻ , S ₂ , S ₂ ⁻ , S ₃ , S ₃ ⁻ , S ₄ , S ₅ , S ₆ , S ₇ , S ₈ , SO, SO ⁻ , SO ₂ , SO ₂ ⁻ , SO ₃ , S ₂ O, SH, SH ⁻ , H ₂ S, HSO, SOH, SOH ₂ , H ₂ SO, H ₂ SO ₄ ;
Sb, Sb ⁺ , Sb ⁻ , Sb ₂ , Sb ₃ , Sb ₄ , SbO, SbO ₂ , SbO ₂ ⁻ , SbH, SbH ₃ ;
Sc, Sc ⁺ , ScO, ScO ⁺ , ScO ₂ , Sc ₂ O, Sc ₂ O ₂ ;
Se, Se ⁺ , Se ⁻ , Se ₂ , Se ₃ , Se ₄ , Se ₅ , Se ₆ , Se ₇ , Se ₈ , seO, SeO ₂ , SeH, H ₂ Se;
Si, Si ⁺ , Si ⁻ , Si ₂ , Si ₃ , SiO, SiO ⁺ , SiO ₂ , SiH, SiH ₂ , SiH ₃ , SiH ₄ ;
Sm, Sm ⁺ , Sm ²⁺ , SmO;
Sn, Sn ⁺ , Sn ₂ , SnO, SnO ₂ , Sn ₂ O ₂ , SnH, SnH ₄ ;
Sr, Sr ⁺ , Sr ²⁺ , SrO, SrO ⁺ , SrH, SrOH, SrOH ⁺ , Sr(OH) ₂ , Sr ₂ ;
Ta, Ta ⁺ , TaO, TaO ₂ ;
Tb, Tb ⁺ , Tb ²⁺ , TbO;
Te, Te ⁺ , Te ⁻ , Te ₂ , Te ₃ , Te ₄ , Te ₅ , Te ₆ , Te ₇ , TeO, TeO ₂ , Te ₂ O ₂ , TeH, TeH ₂ ;
Th, Th ⁺ , ThO, ThO ⁺ , ThO ₂ , ThO ₂ ⁺ , ThO ₂ ²⁺ ;
Ti, Ti ⁺ , Ti ⁻ , Ti ₂ , Ti ₂ ⁺ , TiO, TiO ⁺ , TiO ₂ , TiOH, TiOH ⁺ ;
Tl, Tl ⁺ , TlO, Tl ₂ O, TlH, TlOH;
Tm, Tm ⁺ , Tm ²⁺ , TmO;
U, U ⁺ , UO, UO ⁺ , UO ₂ , UO ₂ ⁺ , UO ₂ ⁻ , UO ₃ , UO ₃ ⁻ ;
V, V ⁺ , VO, VO ₂ ;
W, W ⁺ , WO, WO ₂ , WO ₃ , WO ₃ ⁻ , (WO ₃) ₂ , WOH, WO ₂ H, WO ₂ H ₂ ;
Xe, Xe ⁺ , Xe ₂ , XeO ₃ , XeO ₄ ;
Y, Y ⁺ , YO, YO ⁺ , YO ₂ , Y ₂ O, Y ₂ O ₂ ;
Yb, Yb ⁺ , Yb ²⁺ , YbO;
Zn, Zn ⁺ , ZnO, Zn ₂ O, ZnH;
Zr, ZrO ⁺ , Zr ₂ , ZrO, ZrO ⁺ , ZrO ₂ , ZrH, ZrOH, ZrOH ⁺

По результатам термодинамического моделирования в температурном диапазоне 4000-10000 К с шагом 500 К были определены равновесные кон-

центрации электронов (табл. 4), эффективности однократной ионизации атомов (табл. 5)

$$\delta(M) = \frac{[M^+]}{\sum M_i} \quad (5)$$

эффективности двукратной ионизации атомов (табл. 5)

$$\gamma(M) = \frac{[M^{2+}]}{\sum M_i} \quad (6)$$

а также соотношения $[M^{2+}]/[M^+]$ (табл. 6), необходимые для проведения полуколичественного анализа методом ICP-MS.

Здесь $[M^+]$ и $[M^{2+}]$ – равновесные концентрации одно- и двукратно заряженных атомных ионов, соответственно. $\sum M_i$ – суммарная концентрация элемента M в плазме разряда в виде различных индивидуальных веществ (атомов, тонов, молекул).

Таблица 4

Расчетная равновесная концентрация электронов n_e в плазме разряда при различной температуре T

T, K	$n_e, \text{см}^{-3}$	T, K	$n_e, \text{см}^{-3}$
4000	$3.5 \cdot 10^{10}$	7500	$6.8 \cdot 10^{14}$
4500	$2.9 \cdot 10^{11}$	8000	$1.5 \cdot 10^{15}$
5000	$1.8 \cdot 10^{12}$	8500	$2.9 \cdot 10^{15}$
5500	$8.9 \cdot 10^{12}$	9000	$5.3 \cdot 10^{15}$
6000	$3.4 \cdot 10^{13}$	9500	$9.0 \cdot 10^{15}$
6500	$1.1 \cdot 10^{14}$	10000	$1.5 \cdot 10^{16}$
7000	$2.9 \cdot 10^{14}$		

Для сопоставления в табл. 5 и 6 приведены значения $\delta(M)$, $\gamma(M)$ и $[M^{2+}]/[M^+]$, полученные в [18] с использованием уравнения Саха при температуре $T = 7500 \text{ K}$ и концентрации электронов $n_e = 1 \cdot 10^{15} \text{ см}^{-3}$.

Заключение

В результате проведения данной работы подготовлены комплекты термодинамических данных по атомам и однократно заряженным ионам Ag, Au, Bi, Br, Cl, F, I, Os, P, Pd, Pt, Re, Rh, Ru, S и Sb. Это позволяет проводить термодинамическое моделирование термодинамических процессов с участием данных элементов в плазме индуктивно-связанного разряда, а также других источниках низкотемпературной плазмы, используемых в атомно-эмиссионном, атомно-абсорбционном анализе и в масс-спектрометрии.

С использованием накопленных комплектов термодинамических данных по атомам, одно- и двукратно заряженным ионам рассчитана в условиях плазмы реального состава для диапазона температур 4000-10000 К с шагом 500 К эффективность образования одно- и двукратно за-

ряженных ионов 84 элементов. Полученные данные позволяют повысить точность полуколичественного обзорного анализа методом масс-спек-

трометрии с индуктивно-связанной плазмой и учесть возможные спектральные наложения от двухзарядных ионов.

Таблица 5

Первый потенциал ионизации атомов $E(M)$, расчетная степень (%) однократной $\delta(M)$ и двукратной $\gamma(M)$ (в скобках) ионизации элементов в плазме в зависимости от температуры

Элемент	$E(M)$, эВ (19)	Температура, К						
		4000	4500	5000	5500	6000	6500	7000
1	2	3	4	5	6	7	8	9
Ag	7,58	81.5	89.0	91.2	92.4	93.2	93.9	94.6
Al	5,98	99.1	99.4	99.3	99.2	99.1	98.9	98.8
Ar	15,76	$2.5 \cdot 10^{-7}$	$6.0 \cdot 10^{-6}$	$6.4 \cdot 10^{-5}$	$4.3 \cdot 10^{-4}$	$2.1 \cdot 10^{-3}$	$7.8 \cdot 10^{-3}$	0.024
As	9,81	2.07	7.21	15.3	25.6	36.5	46.8	55.8
Au	9,23	3.72	9.95	17.8	26.8	36.1	45.5	54.8
B	8,30	0.096	2.90	21.2	42.5	52.9	58.9	63.3
Ba	5,21	98.7 (0.23)	98.3 (0.85)	97.9 (1.8)	96.5 (3.4)	94.5 (5.4)	91.9 (8.0)	88.9 (11.0)
Be	9,32	$9.67 (2 \cdot 10^{-12})$	$25.9 (3 \cdot 10^{-10})$	$41.9 (1 \cdot 10^{-8})$	$55.1 (1 \cdot 10^{-7})$	$65.1 (1 \cdot 10^{-6})$	$72.4 (8 \cdot 10^{-6})$	$77.7 (4 \cdot 10^{-5})$
Bi	7,29	84.3	90.0	91.6	92.4	93.0	93.6	94.3
Br	11,81	0.0059	0.040	0.155	0.454	1.10	2.29	4.27
C	11,26	$8.2 \cdot 10^{-8}$	$1.7 \cdot 10^{-5}$	$1.1 \cdot 10^{-3}$	0.029	0.370	1.78	4.08
Ca	6,11	$98.6 (2 \cdot 10^{-3})$	$99.6 (0.013)$	$99.7 (0.049)$	$99.7 (0.14)$	$99.5 (0.32)$	$99.2 (0.64)$	$98.7 (1.2)$
Cd	8,99	24.1	46.1	61.3	71.6	78.6	83.3	86.6
Ce	5,47	$94.9 (0.019)$	$99.5 (0.10)$	$99.6 (0.28)$	$99.3 (0.64)$	$98.7 (1.3)$	$97.7 (2.2)$	$96.3 (3.6)$
Cl	12,97	0.0002	0.0020	0.011	0.040	0.118	0.295	0.648
Co	7,88	76.3	87.2	90.6	92.4	93.6	94.4	95.0
Cr	6,76	98.4	98.9	99.0	99.0	98.9	98.8	98.8
Cs	3,89	100	100	100	100	100	100	100
Cu	7,73	$72.9 (<1 \cdot 10^{-12})$	$83.9 (7 \cdot 10^{-11})$	$87.3 (2 \cdot 10^{-9})$	$89.0 (4 \cdot 10^{-8})$	$90.0 (5 \cdot 10^{-7})$	$90.7 (3 \cdot 10^{-6})$	$91.0 (2 \cdot 10^{-5})$
Dy	5,93	$99.8 (0.003)$	$99.9 (0.023)$	$99.9 (0.084)$	$99.7 (0.23)$	$99.4 (0.52)$	$98.9 (1.0)$	$98.0 (1.8)$
Er	6,10	$99.1 (0.002)$	$99.8 (0.011)$	$99.8 (0.042)$	$99.7 (0.12)$	$99.5 (0.27)$	$99.2 (0.53)$	$98.8 (0.94)$
Eu	5,67	$99.9 (0.012)$	$99.9 (0.067)$	$99.8 (0.21)$	$99.4 (0.51)$	$98.9 (1.1)$	$98.0 (1.9)$	$96.7 (3.2)$
F	17,42	$3.2 \cdot 10^{-10}$	$2.1 \cdot 10^{-8}$	$3.7 \cdot 10^{-7}$	$3.5 \cdot 10^{-6}$	$2.3 \cdot 10^{-5}$	$1.1 \cdot 10^{-4}$	$4.2 \cdot 10^{-4}$
Fe	7,87	85.0	92.4	94.4	95.4	96.1	96.5	96.8
Ga	6,00	99.4	99.5	99.4	99.3	99.1	99.0	98.9
Gd	6,14	$95.0 (0.001)$	$99.5 (0.008)$	$99.8 (0.032)$	$99.7 (0.096)$	$99.6 (0.24)$	$99.3 (0.50)$	$98.8 (0.95)$
Ge	7,90	40.0	77.3	85.0	87.9	89.7	90.9	91.8
H	13,60	$1.2 \cdot 10^{-5}$	$1.5 \cdot 10^{-4}$	$9.0 \cdot 10^{-4}$	$3.8 \cdot 10^{-3}$	0.012	0.034	0.079
He	24,59	$<1 \cdot 10^{-12}$	$<1 \cdot 10^{-12}$	$<1 \cdot 10^{-12}$	$1.3 \cdot 10^{-12}$	$2.9 \cdot 10^{-11}$	$4.1 \cdot 10^{-10}$	$3.9 \cdot 10^{-9}$
Hg	10,44	0.493	2.04	5.28	10.7	18.4	27.7	37.5
Hf	6,65	2.80	33.9	80.0	95.0	98.8	98.8	99.0
Ho	6,02	$99.4 (0.002)$	$99.9 (0.017)$	$99.8 (0.066)$	$99.7 (0.19)$	$99.4 (0.46)$	$98.8 (0.98)$	$97.9 (1.9)$
I	10,45	0.319	1.32	3.49	7.33	13.1	20.6	29.3
In	5,79	99.8	99.8	99.7	99.6	99.5	99.4	99.3
K	4,34	100	100	100	100	100	100	100
Kr	14,00	$3.5 \cdot 10^{-5}$	$4.6 \cdot 10^{-4}$	0.0032	0.0088	0.052	0.152	0.379
La	5,58	$0.675 (8 \cdot 10^{-5})$	$10.6 (7 \cdot 10^{-3})$	$54.5 (0.12)$	$88.5 (0.47)$	$96.4 (1.1)$	$97.3 (2.0)$	$96.3 (3.3)$
Li	5,32	99.9	99.9	99.9	99.9	99.9	99.9	99.8
Lu	5,43	$99.8 (3 \cdot 10^{-5})$	$99.8 (5 \cdot 10^{-4})$	$99.8 (3 \cdot 10^{-3})$	$99.7 (0.012)$	$99.6 (0.041)$	$99.5 (0.11)$	$99.3 (0.25)$

продолжение табл. 5

1	2	3	4	5	6	7	8	9
Mg	7,65	46.8(3·10 ⁻¹⁰)	91.0(1·10 ⁻⁷)	96.3(3·10 ⁻⁵)	97.7(2·10 ⁻⁴)	97.9(8·10 ⁻⁴)	98.1(0.003)	98.2(0.008)
Mn	7,44	93.5	96.6	97.3	97.6	97.8	98.0	98.1
Mo	7,10	93.6	97.7	98.2	98.3	98.4	98.4	98.4
N	14,53	9.9·10 ⁻⁷	4.4·10 ⁻⁵	4.3·10 ⁻⁴	2.3·10 ⁻³	0.0089	0.028	0.072
Na	5,14	100	100	100	100	99.9	99.9	99.9
Nb	6,88	45.2	95.0	98.4	98.4	98.9	98.9	98.8
Nd	5,49	98.9(0.040)	99.7(0.18)	99.5(0.47)	99.0(0.95)	98.3(1.7)	97.3(2.6)	96.2(3.8)
Ne	21,56	<1·10 ⁻¹²	2·10 ⁻¹²	9.5·10 ⁻¹¹	2.2·10 ⁻⁹	2.9·10 ⁻⁸	2.6·10 ⁻⁷	1.7·10 ⁻⁶
Ni	7,64	70.1	82.5	86.6	89.0	90.6	91.8	92.7
O	13,62	1.1·10 ⁻⁵	1.3·10 ⁻⁴	7.8·10 ⁻⁴	0.0033	0.011	0.029	0.069
Os	8,71	7.20	45.2	71.7	82.2	87.9	91.6	94.3
P	10,49	0.160	1.46	4.47	9.38	16.2	24.5	33.5
Pb	7,42	95.6(2·10 ⁻⁷)	97.3(4·10 ⁻⁶)	97.6(3·10 ⁻⁵)	97.7(2·10 ⁻⁴)	97.8(8·10 ⁻⁴)	97.8(3·10 ⁻³)	97.8(7·10 ⁻³)
Pd	8,34	26.1	42.2	51.8	58.3	63.1	66.9	70.4
Pm	5,55	98.1(0.034)	99.6(0.19)	99.4(0.55)	98.7(1.3)	97.5(2.5)	95.7(4.2)	93.3(6.7)
Pr	5,42	97.7(0.057)	99.5(0.26)	99.3(0.66)	98.6(1.4)	97.5(2.5)	95.9(4.1)	93.7(6.2)
Pt	9,02	8.15	35.3	51.0	63.1	72.2	78.8	83.9
Pu	6,06	2.53	22.7	68.0	91.6	97.6	99.1	99.5
Rb	4,18	100	100	100	100	100	100	100
Rh	7,46	84.1	90.1	91.8	92.7	93.4	94.1	94.8
Rn	10,75	0.40	1.83	5.14	11.1	19.9	30.5	41.8
Ru	7,37	92.1	95.4	96.2	96.5	96.8	97.0	97.3
S	10,36	0.153	0.651	1.69	3.51	6.29	10.1	15.0
Sb	8,64	4.04	13.3	25.9	38.8	50.0	59.1	66.5
Sc	6,54	22.7	76.6	95.7	98.9	99.5	99.6	99.6
Se	9,75	1.05	3.40	7.24	12.6	19.4	26.9	34.7
Si	8,15	1.23	24.0	66.3	79.8	84.2	86.6	88.3
Sm	5,63	99.9(0.010)	99.9(0.091)	99.7(0.27)	99.3(0.62)	98.7(1.2)	97.8(2.2)	96.4(3.5)
Sn	7,34	91.4	95.0	95.7	96.1	96.3	96.5	96.6
Sr	5,70	97.6(0.020)	99.2(0.11)	99.4(0.34)	99.1(0.81)	98.3(1.6)	97.0(2.9)	95.3(4.6)
Ta	7,89	1.15	40.9	85.9	93.5	95.1	95.8	96.2
Tb	5,85	97.2(0.004)	99.6(0.025)	99.7(0.088)	99.5(0.25)	99.2(0.57)	98.5(1.2)	97.5(2.2)
Te	9,01	10.4	23.3	35.9	47.0	56.4	64.0	70.0
Th	6,08	0.106	2.29	11.2	69.6	92.8	98.1	99.3
Ti	6,82	18.0	70.6	94.1	98.4	99.2	99.4	99.4
Tl	6,11	99.6	99.6	99.6	99.5	99.5	99.4	99.3
Tm	6,18	99.8(0.001)	99.9(0.008)	99.9(0.033)	99.8(0.098)	99.6(0.24)	99.3(0.49)	98.9(0.90)
U	6,05	0.084	7.69	56.3	89.6	97.4	99.0	99.3
V	6,74	98.0	99.2	99.3	99.2	99.2	99.2	99.1
W	7,98	2.0·10 ⁻⁷	1.6·10 ⁻⁴	0.029	2.0	40.5	88.6	94.5
Xe	12,13	0.0074	0.054	0.224	0.694	1.75	3.76	7.12
Y	6,38	5.85	44.4	86.3	97.0	99.1	99.6	99.7
Yb	6,25	99.9(7·10 ⁻⁴)	99.9(6·10 ⁻³)	99.9(0.024)	99.8(0.074)	99.6(0.19)	99.4(0.41)	99.0(0.78)
Zn	9,39	9.09	23.3	38.3	51.8	62.6	70.8	76.8
Zr	6,84	0.977	14.1	60.1	94.3	97.2	98.7	99.1

Элемент	E(M), эВ (19)	Температура, К						
		7500	8000	8500	9000	9500	10000	7500 [18]
1	2	3	4	5	6	7	8	9
Ag	7,58	98.0	98.2	98.3	98.4	98.5	98.7	93
Al	5,98	98.7	98.5	98.4	98.3	98.2	98.2	98
Ar	15,76	0.065	0.154	0.329	0.651	1.20	2.08	0.04
As	9,81	63.2	69.2	74.0	77.9	81.0	83.6	52
Au	9,23	62.7	69.2	74.7	79.3	83.1	86.2	51
B	8,30	66.9	69.8	72.4	74.6	76.6	78.4	58
Ba	5,21	85.5 (14.4)	81.9 (18.1)	78.1 (21.8)	74.4 (25.4)	70.9 (29.0)	67.5 (32.3)	91 (9)
Be	9,32	81.6 (1·10 ⁻⁴)	84.6 (4·10 ⁻⁴)	86.8 (1·10 ⁻³)	88.6 (3·10 ⁻³)	90.0 (6·10 ⁻³)	91.2 (0.012)	75
Bi	7,29	95.0	95.8	96.5	97.1	97.7	98.1	92
Br	11,81	7.25	11.4	16.6	22.9	29.9	37.4	5
C	11,26	6.89	10.3	14.3	18.8	23.9	29.2	5
Ca	6,11	97.9 (1.9)	96.8 (3.0)	95.4 (4.4)	93.7 (6.0)	91.7 (8.0)	89.5 (10.2)	99 (1)
Cd	8,99	89.0	90.8	92.2	93.3	94.2	94.9	85
Ce	5,47	94.5 (5.4)	92.2 (7.6)	89.5 (10.3)	86.5 (13.3)	83.2 (16.6)	80.0 (19.9)	98 (2)
Cl	12,97	1.28	2.33	3.93	6.24	9.37	13.4	0.9
Co	7,88	95.5	95.8	96.1	96.4	96.7	96.9	93
Cr	6,76	98.8	98.7	98.7	98.7	98.7	98.7	98
Cs	3,89	100	99.9	99.9	99.9	99.9	99.8	100
Cu	7,73	91.3 (8·10 ⁻⁵)	91.5 (3·10 ⁻⁴)	91.6 (9·10 ⁻⁴)	91.7 (2·10 ⁻³)	91.7 (6·10 ⁻³)	91.8 (0.012)	90
Dy	5,93	96.9 (3.0)	95.3 (4.5)	93.3 (6.4)	91.0 (8.8)	88.3 (11.5)	85.3 (14.4)	100
Er	6,10	98.1 (1.5)	97.3 (2.4)	96.2 (3.5)	94.8 (4.8)	93.1 (6.5)	91.1 (8.5)	99
Eu	5,67	94.9 (5.0)	92.6 (7.3)	89.7 (10.1)	86.4 (13.4)	82.6 (17.2)	78.4 (21.4)	100
F	17,42	1.4·10 ⁻³	3.8·10 ⁻³	9.4·10 ⁻³	0.021	0.044	0.086	9·10 ⁻⁴
Fe	7,87	97.0	97.2	97.3	97.5	97.6	97.7	96
Ga	6,00 9	8.7	98.6	98.5	98.4	98.3	98.3	98
Gd	6,14	98.1 (1.7)	97.0 (2.7)	95.7 (4.0)	93.9 (5.7)	91.8 (7.8)	89.4 (10.2)	93 (7)
Ge	7,90	92.5	93.1	93.6	94.0	94.4	94.7	90
H	13,60	0.166	0.318	0.564	0.941	1.49	2.27	0.1
He	24,59	2.8·10 ⁻⁸	1.5·10 ⁻⁷	6.9·10 ⁻⁷	2.7·10 ⁻⁶	9.0·10 ⁻⁶	2.7·10 ⁻⁵	-
Hg	10,44	47.0	55.5	62.9	69.1	74.2	78.4	38
Hf	6,65	99.0	99.0	99.0	98.9	98.9	98.9	98
Ho	6,02	96.4 (3.3)	94.2 (5.4)	91.2 (8.5)	87.2 (12.4)	82.1 (17.5)	76.1 (23.5)	-
I	10,45	38.5	47.3	55.4	62.5	68.6	73.8	29
In	5,79	99.2	99.1	99.0	98.9	98.8	98.8	99
K	4,34	100	99.9	99.9	99.9	99.9	99.8	100
Kr	14,00	0.836	1.67	3.05	5.20	8.32	12.6	0.6
La	5,58	94.6 (5.2)	92.3 (7.5)	89.4 (10.4)	86.1 (13.6)	82.5 (17.2)	78.7 (21.0)	90 (10)
Li	5,32	99.8	99.7	99.7	99.7	99.6	99.6	100
Lu	5,43	99.0 (0.52)	98.5 (0.96)	97.7 (1.6)	96.7 (2.6)	95.4 (3.9)	93.7 (5.5)	-
Mg	7,65	98.3 (0.020)	98.4 (0.045)	98.4 (0.092)	98.3 (0.17)	98.3 (0.30)	98.1 (0.50)	98
Mn	7,44	98.1	98.2	98.2	98.3	98.3	98.4	95
Mo	7,10	98.5	98.5	98.5	98.5	98.5	98.5	98
N	14,53	0.167	0.347	0.662	1.18	1.97	3.13	0.1

окончание табл. 5

1	2	3	4	5	6	7	8	9
Na	5,14	99.9	99.8	99.8	99.8	99.7	99.7	100
Nb	6,88	98.8	98.8	98.8	98.8	98.8	98.8	98
Nd	5,49	94.8 (5.1)	93.2 (6.7)	91.4 (8.5)	89.5 (10.4)	87.4 (12.4)	85.1 (14.7)	99
Ne	21,56	$8.5 \cdot 10^{-6}$	$3.5 \cdot 10^{-5}$	$1.2 \cdot 10^{-4}$	$3.8 \cdot 10^{-4}$	$1.0 \cdot 10^{-3}$	$2.6 \cdot 10^{-3}$	$6 \cdot 10^{-6}$
Ni	7,64	93.5	94.1	94.6	95.1	95.5	95.9	91
O	13,62	0.144	0.275	0.490	0.821	1.31	2.00	0.1
Os	8,71	96.3	97.6	98.5	99.0	99.4	99.6	78
P	10,49	42.3	50.5	57.8	64.0	69.3	73.8	33
Pb	7,42	97.8 (0.017)	97.7 (0.038)	97.7 (0.075)	97.7 (0.14)	97.6 (0.24)	97.4 (0.39)	97 (0.01)
Pd	8,34	73.8	77.2	80.3	83.1	85.6	87.9	93
Pm	5,55	90.1 (9.8)	86.4 (13.6)	82.0 (17.9)	77.3 (22.6)	72.2 (27.7)	66.9 (33.0)	-
Pr	5,42	90.9 (9.0)	87.6 (12.3)	83.8 (16.1)	79.6 (20.2)	75.2 (24.7)	70.6 (29.2)	90 (10)
Pt	9,02	87.1	89.7	91.7	93.3	94.5	95.5	62
Pu	6,06	99.5	99.5	99.5	99.5	99.4	99.4	-
Rb	4,18	100	99.9	99.9	99.9	99.9	99.8	100
Rh	7,46	95.6	96.4	97.1	97.7	98.2	98.6	94
Rn	10,75	52.3	61.5	69.0	75.0	79.8	83.6	-
Ru	7,37	97.6	97.9	98.2	98.5	98.7	99.0	96
S	10,36	20.7	27.1	33.8	40.5	47.1	53.4	14
Sb	8,64	72.8	78.0	82.3	85.7	88.6	90.8	78
Sc	6,54	99.6	99.6	99.5	99.5	99.5	99.4	100
Se	9,75	42.4	49.6	56.2	62.0	67.2	71.7	33
Si	8,15	89.5	90.5	91.3	92.0	92.7	93.2	85
Sm	5,63	94.7 (5.2)	92.6 (7.2)	90.2 (9.6)	87.6 (12.2)	84.8 (15.0)	82.0 (17.8)	97 (3)
Sn	7,34	96.7	96.8	96.9	97.0	97.1	97.2	96
Sr	5,70	93.0 (6.9)	90.1 (9.7)	86.9 (12.9)	83.4 (16.4)	79.7 (20.1)	75.9 (23.9)	96 (4)
Ta	7,89	96.5	96.8	97.0	97.1	97.3	97.4	95
Tb	5,85	95.9 (3.7)	93.7 (5.9)	90.7 (8.8)	87.1 (12.4)	82.8 (16.7)	78.0 (21.5)	99
Te	9,01	74.8	78.6	81.8	84.4	86.5	88.3	66
Th	6,08	99.6	99.7	99.7	99.7	99.7	99.6	100
Ti	6,82	99.4	99.3	99.3	99.3	99.2	99.2	99
Tl	6,11	99.2	99.1	99.0	98.9	98.9	98.8	100
Tm	6,18	98.2 (1.5)	97.3 (2.4)	96.1 (3.6)	94.5 (5.2)	92.6 (7.1)	90.2 (9.4)	91 (9)
U	6,05	99.2	99.3	99.2	99.1	99.0	98.9	100
V	6,74	99.1	99.1	99.0	99.0	99.0	98.9	99
W	7,98	95.4	95.8	96.1	96.3	96.6	96.8	94
Xe	12,13	12.1	18.7	26.7	35.6	44.5	53.1	8.5
Y	6,38	99.7	99.6	99.6	99.6	99.5	99.5	98
Yb	6,25	98.3 (1.4)	97.4 (2.3)	96.1 (3.5)	94.4 (5.2)	92.3 (7.3)	89.6 (9.9)	92 (8)
Zn	9,39	81.4	84.7	87.3	89.3	90.9	92.2	75
Zr	6,84	99.2	99.2	99.1	99.1	99.1	99.0	99

Таблица 6

Расчетные соотношения $[M^{2+}]/[M^+]$ (%) в зависимости от равновесной температуры плазмы

Элемент	Температура, К						
	4000	4500	5000	5500	6000	6500	7000
Ba	0.23	0.86	1.9	3.5	5.8	8.7	12.4
Be	$2.2 \cdot 10^{-11}$	$1.2 \cdot 10^{-9}$	$2.4 \cdot 10^{-8}$	$2.7 \cdot 10^{-7}$	$2.0 \cdot 10^{-6}$	$1.1 \cdot 10^{-5}$	$4.5 \cdot 10^{-5}$
Ca	$1.54 \cdot 10^{-3}$	0.013	0.049	0.137	0.32	0.65	1.18
Ce	0.020	0.101	0.28	0.64	1.27	2.25	3.70
Cu	-	$8.3 \cdot 10^{-11}$	$2.8 \cdot 10^{-9}$	$4.9 \cdot 10^{-8}$	$5.1 \cdot 10^{-7}$	$3.7 \cdot 10^{-6}$	$2.0 \cdot 10^{-5}$
Dy	0.0033	0.023	0.084	0.23	0.53	1.04	1.86
Er	0.0016	0.011	0.042	0.117	0.27	0.53	0.95
Eu	0.012	0.067	0.21	0.51	1.07	1.96	3.32
Gd	0.0011	0.008	0.032	0.096	0.24	0.51	0.97
Ho	0.0024	0.017	0.066	0.192	0.47	0.99	1.92
La	0.012	0.070	0.22	0.53	1.09	2.03	3.45
Lu	$3.3 \cdot 10^{-5}$	$4.5 \cdot 10^{-4}$	$2.9 \cdot 10^{-3}$	0.012	0.041	0.110	0.26
Mg	$6.7 \cdot 10^{-10}$	$1.5 \cdot 10^{-7}$	$3.5 \cdot 10^{-5}$	$2.0 \cdot 10^{-4}$	$8.5 \cdot 10^{-4}$	0.0029	0.0083
Nd	0.040	0.185	0.47	0.96	1.68	2.66	3.90
Pb	$1.9 \cdot 10^{-7}$	$3.8 \cdot 10^{-6}$	$3.3 \cdot 10^{-5}$	$1.8 \cdot 10^{-4}$	$7.7 \cdot 10^{-4}$	$2.6 \cdot 10^{-3}$	$7.3 \cdot 10^{-3}$
Pm	0.035	0.19	0.56	1.28	2.51	4.42	7.16
Pr	0.059	0.26	0.66	1.38	2.53	4.24	6.65
Sm	0.010	0.091	0.27	0.63	1.25	2.22	3.60
Sr	0.020	0.112	0.34	0.81	1.65	2.96	4.86
Tb	0.0037	0.025	0.088	0.25	0.58	1.19	2.23
Tm	0.0011	0.0084	0.033	0.098	0.24	0.49	0.91
Yb	$7.1 \cdot 10^{-4}$	$5.7 \cdot 10^{-3}$	0.024	0.074	0.188	0.41	0.79
Элемент	Температура, К						
	7500 [18]	7500	8000	8500	9000	9500	10000
Ba	9.89	16.9	22.1	27.8	34.2	40.9	47.9
Be	-	$1.6 \cdot 10^{-4}$	$4.8 \cdot 10^{-4}$	$1.3 \cdot 10^{-3}$	$3.0 \cdot 10^{-3}$	$6.6 \cdot 10^{-3}$	0.013
Ca	1.01	1.89	3.09	4.56	6.42	8.69	11.4
Ce	2.04	5.69	8.29	11.5	15.4	19.9	24.9
Cu	-	$8.7 \cdot 10^{-5}$	$3.1 \cdot 10^{-4}$	$9.4 \cdot 10^{-4}$	$2.5 \cdot 10^{-3}$	$6.1 \cdot 10^{-3}$	0.013
Dy	-	3.06	4.72	6.90	9.65	13.0	16.9
Er	-	1.57	2.44	3.59	5.08	6.95	9.27
Eu	-	5.23	7.83	11.2	15.5	20.8	27.3
Gd	7.52	1.69	2.75	4.21	6.12	8.51	11.4
Ho	-	3.43	5.78	9.26	14.3	21.3	30.8
La	11.1	5.45	8.15	11.6	15.8	20.9	26.7
Lu	-	0.52	0.97	1.67	2.68	4.07	5.91
Mg	-	0.021	0.046	0.093	0.174	0.31	0.51
Nd	-	5.41	7.19	9.24	11.6	14.2	17.2
Pb	0.01	0.017	0.039	0.077	0.142	0.25	0.40
Pm	-	10.9	15.7	21.8	29.3	38.4	49.3
Pr	11.1	9.87	14.0	19.2	25.4	32.8	41.3
Sm	3.09	5.45	7.81	10.7	14.0	17.7	21.7
Sr	4.16	7.45	10.8	14.8	19.7	25.2	31.5
Tb	-	3.86	6.28	9.69	14.3	20.2	27.5
Tm	9.89	1.56	2.49	3.76	5.46	7.64	10.4
Yb	8.69	1.40	2.32	3.64	5.45	7.87	11.1

Прочерк – отсутствие данных в [18]

ЛИТЕРАТУРА

1. Пупышев А.А. Использование термодинамики для описания, изучения и управления термохимическими процессами в источниках атомизации и возбуждения спектров. Дис. ... докт. хим. наук. Екатеринбург: УГТУ, 1994. 551 с.
2. Пупышев А.А., Музгин В.Н. Использование термодинамики для изучения прогнозирования и управления термохимическими процессами в источниках атомизации и возбуждения спектров // Ж. аналитической химии. 1990. Т.50, №7. С.694-704.
3. Пупышев А.А., Луцак А.К., Музгин В.Н. Термодинамическое моделирование термохимических процессов в индуктивно связанной плазме // Ж. аналитической химии. 1998. Т.53, № 7. С. 713-724.
4. Пупышев А.А., Луцак А.К. Термодинамическое моделирование ионизационных влияний в индуктивно-связанной плазме // Ж. аналитической химии. 1998. Т.53, №11. С.1141-1153.
5. Pupyshv A.A., Muzgin V.N., Lutsak A.K. Thermochemical processes and ion transport in inductively coupled plasma mass spectrometry: theoretical description and experimental confirmation // J.of Analytical Atomic Spectrometry. 1999. V. 14, № 9. P.1485-1492.
6. Пупышев А.А., Музгин В. Н., Луцак А. К. Ионобразование в плазме индуктивно связанного разряда: моделирование и эксперимент // Аналитика и контроль. 1999. №1. С.2-14.
7. Pupyshv A. A. Investigation of thermochemical processes in He ICP // 2000 Winter Conference on Plasma Spectrochemistry (Fort Lauderdale, Florida, January 10-15, 2000). Abstracts. 2000. P.296-297.
8. Пупышев А.А., Семенова Е.В. Образование двухзарядных атомных ионов в плазме индуктивно связанного разряда // Аналитика и контроль. 2000. Т.4, №2. С.120-140.
9. Ватолин Н.А., Моисеев Г.К., Трусов Б.Г. Термодинамическое моделирование в высокотемпературных неорганических системах. М.: Металлургия, 1994. 352 с.
10. Температурные зависимости приведенной энергии Гиббса некоторых неорганических веществ / Моисеев Г.К., Ватолин Н.А., Маршук Л.А., Ильиных И.И.// Екатеринбург: Изд. УрО РАН, 1997. 230 с.
11. Гурвич Л.В., Вейц И.В., Медведев В.А. Термодинамические свойства индивидуальных веществ. Справочное издание в 4 т. М.: Наука, 1978 – 1982.
12. Ельяшевич М.А. Атомная и молекулярная спектроскопия. М.: Физматгиз. 1962. 892 с.
13. Atomic Spectra Databases. Version 2.0. National Institute of Standards and Technology (NIST), USA. 1999.
14. Shozo Tamaki, Tsukasa Kuroda. The electronic partition functions of atoms and ions between 7000 and 12000 K // Spectrochimica Acta. Part B. 1987. V.42, № 10. P. 1105-1111.
15. De Galan L., Smith R., Winefordner J.D. The electronic partition functions of atoms and ions between 1500 and 7000 K // Spectrochimica Acta. 1968. V.23. P. 521-525.
16. Термические константы веществ. Справочник в десяти выпусках. М.: ВИНТИ, 1962-1981.
17. Музгин В.Н., Емельянова Н.Н., Пупышев А.А. Масс-спектрометрия с индуктивно связанной плазмой – новый метод аналитической химии // Аналитика и контроль. 1998. №3-4. С.3-25.
18. Houk R.S. Mass spectrometry of inductively coupled plasmas // Analytical Chemistry. 1986. V.58. P. 97A-104A.
19. Эмсли Д. Элементы. М.: Мир, 1993. 230 с.

* * * * *